

**POLYMER ELECTROLYTE AND POLYMER SECONDARY BATTERY USING IT**

**Patent number:** JP2003229021  
**Publication date:** 2003-08-15  
**Inventor:** SAKABE HIKARI; MATSUMOTO HAJIME; SAKAI TAKAAKI; MATSUI SHOHEI  
**Applicant:** NAT INST OF ADV IND & TECHNOL; DAISOW CO LTD  
**Classification:**  
- international: C08G65/06; C08K3/00; C08K5/17; C08L71/02; H01B1/06; H01M10/40; C08G65/00; C08K3/00; C08K5/00; C08L71/00; H01B1/06; H01M10/36; (IPC1-7): H01B1/06; C08G65/06; C08K3/00; C08K5/17; C08L71/02; H01M10/40  
- european:  
**Application number:** JP20020026792 20020204  
**Priority number(s):** JP20020026792 20020204

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP2003229021**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polymer electrolyte having an excellent ion conductivity under low temperatures, and excellent safety, and a secondary battery using the polymer electrolyte.

**SOLUTION:** Ion conductivity of a solid electrolyte under a low temperature is improved and high safety is secured by compounding branched polyether, ordinary temperature fusing quaternary ammonium salt and an electrolyte salt compound to make a composite.

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-229021

(P2003-229021A)

(43)公開日 平成15年8月15日 (2003.8.15)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 01 B 1/06

H 01 B 1/06

A 4 J 0 0 2

C 08 G 65/06

C 08 G 65/06

4 J 0 0 5

C 08 K 3/00

C 08 K 3/00

5 G 3 0 1

5/17

5/17

5 H 0 2 9

C 08 L 71/02

C 08 L 71/02

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2002-26792(P2002-26792)

(71)出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(71)出願人 000108993

ダイソーブル式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72)発明者 栄部 比夏里

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内

(74)代理人 100062144

弁理士 青山 葦 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリマー電解質と該電解質を用いたポリマーニュ二次電池

(57)【要約】

【課題】 低温でのイオン伝導性に優れ、かつ安全性に優れたポリマー電解質および、該ポリマー電解質を用いた二次電池を提供する。

【解決手段】 分岐ポリエーテル、常温溶融性の4級アシモニウム塩及び電解質塩化合物を複合化することで、固体電解質の低温でのイオン伝導性を改善し、かつ、高い安全性を確保させる。

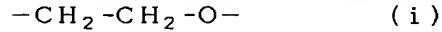
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分岐ポリエーテル、常温溶融性の4級アンモニウム塩および電解質化合物を混合してなるポリマー電解質。

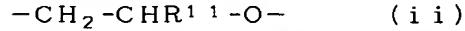
【請求項2】 分岐ポリエーテルの融解熱量が40J/g以下であり、重量平均分子量が100,000以上である請求項1に記載のポリマー電解質。

【請求項3】 分岐ポリエーテルが、ポリエーテル主鎖の炭素原子に、2つ以上の原子から構成される置換基が結合しているポリエーテルである請求項1または2に記載のポリマー電解質。

【請求項4】 分岐ポリエーテルが、式(i)：

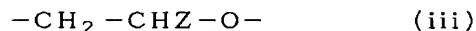


で示される繰り返し単位、および式(ii)：



[式中、R<sup>11</sup>は、メチル基または-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>p</sub>-A基(Aは炭素数1~10のアルキル基、pは0~10の整数である。)である。]で示される繰り返し単位を有する請求項1~3のいずれかに記載のポリマー電解質。

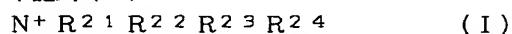
【請求項5】 分岐ポリエーテルが、さらに、式(ii)：



[式中、Zは反応性官能基を表す。]で示される繰り返し単位を有する請求項1~4のいずれかに記載のポリマー電解質。

【請求項6】 分岐ポリエーテルが、反応性官能基を利用して架橋された架橋物である請求項1~5のいずれかに記載のポリマー電解質。

【請求項7】 4級アンモニウム塩のカチオン成分が、下記式(I)：



[式中、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>は同一又は異なっていてもよく、低級アルキル基、アリール基、複素環基またはアラルキル基を表す。R<sup>21</sup>とR<sup>22</sup>は一緒にシクロアルキル基を形成してもよい。R<sup>24</sup>はアルキル基を表す。]で示される4級アンモニウムカチオンである請求項1~6のいずれかに記載のポリマー電解質。

【請求項8】 4級アンモニウム塩のアニオン成分が、N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>、N(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、およびPF<sub>6</sub><sup>-</sup>からなる群から選ばれる請求項1~6のいずれかに記載のポリマー電解質。

【請求項9】 電解質化合物がリチウム塩である請求項1~8のいずれかに記載のポリマー電解質。

【請求項10】 請求項1~9のいずれかに記載のポリマー電解質を用いたポリマー二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分岐ポリエーテル、常温溶融性の4級アンモニウム塩及び電解質化合物からなるポリマー電解質と該ポリマー電解質を用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高電圧、高エネルギー密度の観点から非水電解液を用いた二次電池、特にリチウムイオン二次電池が多く利用されるようになってきた。しかし、低粘度、低沸点の電解液を含む二次電池には漏液や高温域での安全性に問題がある。このため、電解質の全部または一部に高分子マトリクスを使用したポリマー二次電池の研究開発が盛んになってきている。高分子マトリクスとしてはポリフッ化ビニリデンなどのように、それ自身にはイオン伝導性を示さないものと、ポリエチノキシドに代表されるイオン伝導性ポリマーに大別される。イオン輸送の観点からはイオン伝導性に優れたエーテル結合を有する非晶質分岐ポリマーマトリクスを用いる方が、より特性の高いポリマー二次電池を得やすい。

【0003】ポリマーのみを電解質として用いると漏液が無く、揮発性の溶媒を含まないために爆発や発火の危険性が極めて低いが、低温でのイオン伝導性が不足していることや、カチオン輸率の低いことなどが問題として挙げられる。また、伝導度向上の目的で、ポリマーに従来の非水電解液を添加すると安全性の低下につながるという問題があった。

【0004】一方、1-エチル-3-メチルimidazolium(EMI)クロリドと塩化アルミニウムを混合することにより、常温溶融塩を生成することは古くから知られており、該塩は比較的高い伝導性や広い電位窓を持つこと、さらに不燃性、不揮発性という有機電解液とは異なる特徴を有することから電解質としての可能性が検討されてきた。しかし、EMIカチオンはリチウムよりも高い電位で分解することから、リチウム二次電池を構成できず、電池材料としては問題が有った。

【0005】最近EMI系よりも還元電位の安定なカチオンとして4級アンモニウムカチオンを用いた常温溶融塩の報告が松本らによりなされている(特開平11-297355)。カチオン種とアニオン種の組み合わせでさまざまな物性の常温溶融塩を作成することが可能になりつつあるが、室温で液状ゆえの電気化学デバイスからの漏液とそれに伴う周辺機器の汚損・侵蝕、電気回路の短絡等の安全性の問題は従来の電解液と同様に改善が望まれる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】電解質の固体化と低温での伝導度向上を図り、かつ高い安全性を有するポリマー電解質を得ること、および該電解質を用いた低温特性と安全性に優れたポリマー二次電池を得ることを課題とするものである。

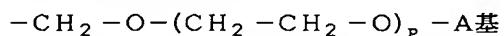
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、分岐ポリエー

テル、常温溶融性の4級アンモニウム塩および電解質化合物を含んでなるポリマー電解質によって、上記の課題を解決するものである。分岐ポリエーテルに4級アンモニウムカチオンを用いた常温溶融塩を混合すると揮発性成分および/または可燃性成分を加える必要無く(安全性)、イオンの移動性を向上させる事が可能になり、充放電時の分極を抑え、当該課題が解決できる。

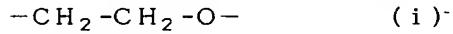
【0008】分岐ポリエーテルとは、ポリエーテル主鎖の炭素原子に、水素原子に代えて、2つ以上の原子から構成される置換基が結合しているポリエーテルである。ポリエーテル主鎖は、一般に、ポリオキシエチレン鎖である。分岐ポリエーテルにおける置換基を構成する原子の例は、炭素原子、酸素原子、水素原子である。

【0009】分岐ポリエーテルにおける置換基の例は、次のとおりである。アルキル基、例えば、炭素数1～10のアルキル基、および

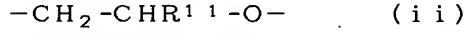


[上記式中、Aは、炭素数1～10のアルキル基、pは、0～10、例えば、0～7、特に1～5の整数である。]

【0010】分岐ポリエーテルは、式：



で示される繰り返し単位、および式：

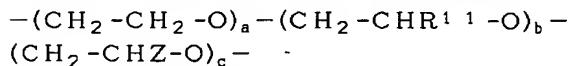


で示される繰り返し単位

[式中、R<sup>11</sup>は、メチル基または $-\text{CH}_2-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_p-\text{A基}$ (Aは炭素数1～10のアルキル基、pは0～10の整数である。)である。]を有することが好ましい。例えば、繰り返し単位(i)および繰り返し単位(ii)の合計モル量に対して、繰り返し単位(i)の量は50～99モル%、繰り返し単位(ii)の量は1～50モル%であってよい。

【0011】大きな分子セグメント運動を生じさせるオキシエチレン単位(例えば、置換基R<sup>11</sup>としての $-\text{CH}_2-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_p-\text{CH}_3$ において、pが例えば0～7、特に1～5である単位)を側鎖として有する分岐ポリエーテルが好ましい。

【0012】分岐ポリエーテルは、例えば、式：



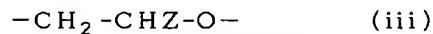
[式中、R<sup>11</sup>はメチル基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_p-\text{CH}_3$ 基を表し、Zは反応性官能基を表す。a、b及びcは繰り返し単位の比率を表し、aは50～99モル%、bは1～50モル%、cは0～10モル%である。pは0～7の整数である。]で示される共重合体であってよい。

【0013】分岐ポリエーテルの例は、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体、エチレンオキシド/メチルグリシジルエーテル共重合体、エチレンオキシド/メトキシエトキエチルグリシジルエーテル共重合

体、エチレンオキシド/2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル共重合体などである。

【0014】分岐ポリエーテルはDSC(示差走査熱量分析)による融解熱量が40J/g以下であるものが好ましい。分岐ポリエーテルは、(特に、未架橋状態で)重量平均分子量(Mw)が100,000以上のものが好ましい。さらに重量平均分子量(Mw)が200,000から3,000,000のものがより好ましい。

【0015】また、分岐ポリエーテルは、エチレン性不飽和基、反応性ケイ素基、エポキシ基またはハロゲン原子などの反応性官能基を有する繰り返し単位を含む3元以上の中重合体(例えば、3元共重合体)であっても構わない。反応官能基を有する繰り返し単位として、式(iii)：



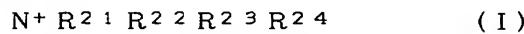
[式中、Zは反応性官能基を表す。]が挙げられる。例えば、繰り返し単位(iii)の量は、繰り返し単位(i)から(iii)の全合計モル量に対して、0～10モル%、例えば1～8モル%であってよい。

【0016】反応性官能基を有する繰り返し単位は、反応性官能基を有するオキシラン化合物から誘導することができる。エチレン性不飽和基を含有するオキシラン化合物としてはアリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル及びメタクリル酸グリシジル等が挙げられる。反応性ケイ素基を含有するオキシラン化合物としては3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランや2-グリシドキシエチルトリメトキシシランがある。両末端にエポキシ基を有するオキシラン化合物には2,3-エポキシプロピル-2'-3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどがある。ハロゲン原子を含有するオキシラン化合物にはエピクロロヒドリン、エピブロモヒドリンがある。

【0017】本発明のポリマー電解質は、常温溶融性の4級アンモニウム塩を含有する。常温溶融性の4級アンモニウム塩は、融点が80°C以下、例えば60°C以下、特に40°C以下である4級アンモニウム塩である。常温溶融性の4級アンモニウム塩は、アニオン成分およびカチオン成分から構成される。

【0018】4級アンモニウム塩のアニオン成分としては、N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>(以下、「TFSI」と略す。)、N(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>(以下、「BETI」と略す。)、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、およびPF<sub>6</sub><sup>-</sup>が挙げられる。

【0019】4級アンモニウム塩のカチオン成分としては、式(I)：



[式中、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>は同一又は異なっていてもよく、低級アルキル基、アリール基、複素環基、アラルキル基を表す。R<sup>21</sup>とR<sup>22</sup>は一緒にシクロアルキル基を形成してもよい。R<sup>24</sup>はアルキル基を表

す。】で示される4級アンモニウムカチオンが挙げられる。

【0020】式(I)の4級アンモニウムカチオンにおいて、低級アルキル基は、炭素数1~10、例えば1~5の直鎖または分枝のアルキル基であってよい。低級アルキル基の例としては、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなどが挙げられる。

【0021】アリール基は、炭素数6~20、例えば6~12であってよい。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、トルイル、キシリル等が挙げられる。アリール基は、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br、I)、水酸基、低級アルコキシ基(炭素数例えれば1~8)(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブロキシ)、カルボキシル基、アセチル基、プロパンオイル基、チオール基、アルキルチオ基(炭素数例えれば1~8)(メチルチオ、エチルチオ、ブロビルチオ、ブチルチオ)、アミノ基、低級アルキルアミノ基(炭素数例えれば1~8)、ジ低級アルキルアミノ基(アルキル基の炭素数例えれば1~8)などの置換基を1~3個有していてよい。

【0022】複素環基は、炭素原子に加えて、酸素または窒素等の複素原子を含む環状基である。複素環基の炭素数は、例えば2~15であってよい。複素環基における環構成原子の数は、例えば3~20であってよい。複素環基の例としては、ビリジル、チエニル、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、ピロリジニル、ピペラジニル、モルホリニル等が挙げられる。

【0023】アラルキル基の炭素数は、例えば7~13であってよい。アラルキル基の例としては、ベンジル、フェネチルなどが挙げられる。R<sup>21</sup>とR<sup>22</sup>が一緒にになって形成されるシクロアルキル基の炭素数は、例えば3~10であってよい。シクロアルキル基の例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどである。

【0024】R<sup>24</sup>基としてのアルキル基の炭素数は、例えば1~10であってよい。R<sup>24</sup>基の例は、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなどである。

【0025】4級アンモニウム塩のカチオン成分の例としては、トリメチルプロビルアンモニウム、トリメチルブチルアンモニウム、トリメチルヘキシルアンモニウム、トリメチルメトキシメチルアンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム、トリメチルシクロヘキシルアンモニウム、ジメチルエチルヘキシルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリメチルビニルアン

モニウム、トリメチル(メトキシカルボニルエチル)アンモニウム、トリメチルエチルアンモニウム、トリメチル(ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、ジエチルメチルヘキシルアンモニウム、トリメチル(ベンタメチルフェニル)アンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、N-メチルブチルビペリジニウム、N-ジメチルビペリジニウム、N-メチルプロビルビペリジニウム、トリエチルブチルアンモニウム、トリエチルアミルアンモニウム、トリブチルメチルアンモニウム、トリブチルフェニルアンモニウム、トリブチルベンジルアンモニウム、およびトリメチルアリルアンモニウム等が挙げられる。

【0026】4級アンモニウム塩のカチオン成分としては、低融点(例えば、融点40°C以下)の常温溶融塩を形成する非対称4級アンモニウムカチオンが特に好ましい。カチオン成分の特に好ましい例として、トリメチルプロビルアンモニウム、トリメチルブチルアンモニウム、トリメチルメトキシメチルアンモニウム、トリメチルメトキシエチルアンモニウムなどが挙げられる。

【0027】分岐ポリエーテルと4級アンモニウム塩の混合比率は、分岐ポリエーテルが3~95重量%、特に10~90重量%、4級アンモニウム塩が97~5重量%、特に90~10重量%であることが好ましい。

【0028】分岐ポリエーテルと4級アンモニウム塩を混合した複合物は、各種の電解質塩化合物の共存下、ポリマー電解質として使用することができる。電解質塩化合物としては、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミニウムイオン、及びグアジニウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアニ酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、デシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、デシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、X<sup>1</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、[(X<sup>1</sup>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、[(X<sup>1</sup>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(X<sup>2</sup>SO<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>、[(X<sup>1</sup>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(X<sup>2</sup>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C]<sup>-</sup>、及び[(X<sup>1</sup>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(X<sup>2</sup>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Y]<sup>-</sup>から選ばれた陰イオンとなる化合物が挙げられる。但し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>及びYは電子吸引性基である。好ましくはX<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、及びX<sup>3</sup>は各々独立して炭素数が1から6迄のパーカルオロアルキル基又はパーカルオロアリール基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基又はシアノ基である。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、及びX<sup>3</sup>は各々同一であっても、異なっていても良い。

【0029】金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いることが出来る。好ましくはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、及びAg金属から選ばれた金属の陽

イオンが用いられる。また、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びBa金属から選ばれた金属の陽イオンを用いても好ましい結果が得られる。電解質塩化合物として前述の化合物を2種類以上併用することは自由である。

【0030】Liイオン電池においては電解質塩化合物としてはLi塩化合物が好ましく、より好ましくは過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ素リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム(LiTFSI)などが具体例として挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、ポリマー電解質には強度向上や水分トラップのためのマグネシア、シリカ、アルミナおよびチタン酸バリウムなどの無機酸化物微粒子を混在させてもよい。

【0031】電解質塩化合物の量は、分岐ポリエーテルと4級アンモニウム塩の合計量100重量部に対して、2~400重量部、例えば5~100重量部であってよい。ポリマー電解質は、一次電池または二次電池、例えばリチウム二次電池において使用できる。電池におけるポリマー電解質の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、 $2\mu\text{m}$ ~ $2\text{mm}$ であってよい。

【0032】二次電池の正極活物質としてはコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、スピネル型マンガン酸リチウム或いはマンガンの一部をニッケルやコバルトで置換したスピネル化合物、酸化バナジウム、層状マンガン酸リチウム、硫化チタンおよびオリビン型リン酸鉄リチウムなどが挙げられる。負極として用いることの出来る材料には特に制限がないが、炭素系材料、金属リチウム、リチウムアルミニウム合金、ウッド合金、チタン及びスズのリチウム複合酸化物などが挙げられる。

### 【0033】

ポリエーテルの種類	モノマー種類と量(モル比)	重量平均分子量	融解熱量(J/g)
ポリエーテル1	EO/EM1=85/15	2,300,000	7
ポリエーテル2	EO/MGE=81/19	1,650,000	2
ポリエーテル3	EO/EM2/GMA=80/19/1	1,380,000	1
ポリエーテル4	EO/EM2/AGE=86/11/3	1,570,000	15
ポリエーテル5	EO/PO/AGE=90/8/2	1,850,000	30
ポリエーテル6	EO	1,760,000	190

【0038】表1中の記号はモノマー成分を表しており、EOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシド、MGEはメチルグリシジルエーテル、AGEはアリルグリシジルエーテル、GMAはメタクリル酸グリシジル、EM1はメトキシエトシキエチルグリシジルエーテルおよびEM2は2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテルを表す。表中のEO/EM1=85/15はエチレンオキシドとメトキシエトシキエチルグリシジルエーテルの2元共重合体を表し、共重合体中のモノマーのモル比率がエチレンオキシド:メトキシエトシキエチルグリシジルエーテル=

【実施例】以下、本発明に係わる複合ポリマー電解質と二次電池について実施例を挙げて具体的に説明する。実施例におけるポリマー電解質の低温でのイオン伝導度は、10°Cにおける交流法による測定値を用い、また二次電池の低温特性向上においては、充放電効率と充放電容量が向上することを比較例を挙げて明らかにする。

【0034】電池の充放電は10°Cで0.1Cのレートで4.2Vと3.0Vの間で充放電試験を行い、充放電容量と充放電効率の測定を行った。ここで、放電容量は正極活物質単位重量当たりの放電容量(mAh/g)で表わされ、充放電効率は放電容量/充電容量(%)で表わされる。なお、本発明におけるポリマー電解質と二次電池は下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0035】重合例1 ポリエーテルの調製  
表1に示す分岐ポリエーテル1~5及び直鎖ポリエーテル6を以下の手順で合成した。脱水されたヘキサン中に下記組成のモノマー成分を仕込み、有機錫-リン酸エステル総合物触媒を用いて25°Cで16時間かけてポリエーテルの調製を行った。表1に得られた各ポリエーテルの性状を示す。

【0036】重量平均分子量はゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定を行い、標準ポリスチレン換算による分子量を算出した。島津製作所(株)製RID-6A測定装置と昭和電工(株)製カラム、ショウデックスKD-807を用いた。ポリマー組成は<sup>1</sup>H核磁気共鳴スペクトルを用いて確認した。融解熱量は示差走査熱量分析(DSC)を用いて測定した。

### 【0037】

#### 【表1】表1

85:15であることを表す。同様にEO/EM2/AGE=86/11/3はエチレンオキシド、2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル及びアリルグリシジルエーテルの3元共重合体を表し、共重合体中のモノマーのモル比率がエチレンオキシド:2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル:アリルグリシジルエーテル=86:11:3であることを表す。表中のポリマー6はポリエチレンオキシドを表す。

### 【0039】製造例1 正極板の調製

本荘FMCエナジーシステムズ(株)製コバルト酸リチウム

ム90重量部に電気化学工業(株)製アセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンを各々5重量部加え、N-メチル-2-ピロリドン分散液中で1時間混合し、ペースト状としてアルミニウム箔上に乾燥膜厚15μmとなるよう均一に塗布し、130°Cで2時間乾燥後、ロールプレス機(サンク株式会社製チビロールプレス)でプレスした。得られたフィルム状電極から直径10mmの円板に切り抜いて正極板を調製した。

#### 【0040】製造例2 負極板の調製

人造黒鉛(大阪ガスケミカル(株)製MCMB25-28、粒子径25μm)90重量部にポリフッ化ビニリデンを10重量部加え、N-メチル-2-ピロリドン分散液中で1時間混合し、ペースト状として銅箔上に乾燥膜厚20μmとなるよう均一に塗布し、130°Cで2時間乾燥後、ロールプレス機(サンク株式会社製チビロールプレス)でプレスした。得られたフィルム状電極から直径10mmの円板に切り抜いて負極板を調製した。

#### 【0041】実施例1 ポリマー電解質の調製

ポリエーテル1、トリメチルプロピルアンモニウム-ビス(トリフルオロメタンスルホニウム)イミド(TMPS-TFSI)およびビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム(LiTFSI)を重量比で1:1:0.54となるよう秤量した。秤量後、アセトニトリルをポリエーテル100重量部に対して500重量部を加えて均一になるまで攪拌混合した。混合溶液を2時間静置して脱泡した後、PETフィルムに乾燥厚みが50μmとなるよう均一に塗布した。100°Cで10分間加熱して溶媒を除去後、80°Cで24時間真空乾燥を行った。これを電解質aとする。電解質aを直径15mmのSUS316電極で挟み10°Cにてイオン伝導度を測定したところ $7.7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

#### 【0042】実施例2 ポリマー二次電池の作製

ポリエーテル1、TMPS-TFSIおよびLiTFSIを重量比で1:1:0.54となるよう秤量した。秤量後、アセトニトリルをポリエーテル100重量部に対して500重量部を加えて均一になるまで攪拌混合した。製造例1で調製した正極板と製造例2で調製した負極板に調製した溶液を塗布し電解質組成物を充填した後80°Cで24時間真空乾燥を行った。この正負極間に、実施例1で調製した電解質aを挟み3分間、圧着させた後、コイン型セル2032に挿入し封缶した。作製したコインセルの充放電試験を行ったところ放電容量は138mA h/g、効率は99.3%であった。

#### 【0043】実施例3 ポリマー電解質の調製

ポリエーテル2を用いた以外は実施例1と同様にして電解質を作成した。これを電解質bという。実施例1と同様にして電解質bのイオン伝導度を測定したところ、 $6.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

#### 【0044】実施例4 ポリマー二次電池の作製

溶液調製にポリエーテル2を用い、電池に電解質bを用

いた以外は実施例2と同様にしてコインセルを作製した。コインセルの充放電試験を行ったところ放電容量は125mA h/g、効率は98.5%であった。

#### 【0045】実施例5 ポリマー電解質の調製

ポリエーテル3、TMPS-TFSIおよびLiTFSIを重量比で1:1:0.54となるよう秤量した。ポリエーテル100重量部に対して500重量部のアセトニトリルを加えて均一に溶解させた後、架橋開始剤として過酸化ベンゾイルを1重量部、ビスマレイミド架橋助剤を2重量部加えた。混合溶液を2時間静置して脱泡した後PETフィルムに乾燥厚みが50μmとなるよう均一に塗布した。100°Cで10分間加熱して溶媒を除去後、100°Cで2時間加熱し架橋を行った。架橋後、80°Cで24時間真空乾燥を行い、これを電解質cとする。実施例1と同様にして電解質cのイオン伝導度を測定したところ、 $7.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

#### 【0046】実施例6 ポリマー二次電池の作製

ポリエーテル3、トリメチルプロピルアンモニウム-ビス(トリフルオロメタンスルホニウム)イミド(TMPS-TFSI)およびビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム(LiTFSI)を重量比で1:1:0.54となるよう秤量した。秤量後、アセトニトリルをポリエーテル100重量部に対して500重量部を加えて均一になるまで攪拌混合した。製造例1で調製した正極板に調製した溶液を塗布し電解質組成物を充填した後80°Cで24時間真空乾燥を行った。この正極板と金属リチウム負極間に、実施例5で調製した電解質cを挟み3分間、圧着させた後、コイン型セル2032に挿入し封缶した。作製したコインセルの充放電試験を行ったところ放電容量は135mA h/g、効率は99.4%であった。

#### 【0047】実施例7 ポリマー電解質の調製

ポリエーテル4を用いた以外は実施例5と同様にして電解質を作成した。これを電解質dという。実施例1と同様にして電解質dのイオン伝導度を測定したところ、 $7.4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

#### 【0048】実施例8 ポリマー二次電池の作製

溶液調製にポリエーテル4を用い、電池に電解質dを用いた以外は実施例6と同様にしてコインセルを作製した。コインセルの充放電試験を行ったところ放電容量は132mA h/g、効率は99.2%であった。

#### 【0049】実施例9 ポリマー電解質の調製

ポリエーテル5を用いた以外は実施例5と同様にして電解質を作成した。これを電解質eという。実施例3と同様にして電解質eのイオン伝導度を測定したところ、 $5.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

#### 【0050】実施例10 ポリマー二次電池の作製

溶液調製にポリエーテル5を用い、電池に電解質eを用いた以外は実施例6と同様にしてコインセルを作製した。コインセルの充放電試験を行ったところ放電容量は

122 mAh/g、効率は98.2%であった。

【0051】比較例1

ポリエーテル6、TMPA-TFSIおよびLiTFSIを重量比で1:1:0.54となるように秤量した。秤量後、アセトニトリルをポリエーテル100重量部に対して500重量部を加えて均一になるまで攪拌混合した。混合溶液を2時間静置して脱泡した後、PETフィルムに乾燥後厚みが50μmになるように塗工した。100°Cで10分間加熱して溶媒を除去後、80°Cで24時間真空乾燥を行った。これを電解質fとする。電解質fを直径15mmのSUS316電極で挟み10°Cにてイオン伝導度を測定したところ $7.3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。

【0052】比較例2

溶液調製にポリエーテル6を用い、電池に電解質fを用いた以外は実施例4と同様にしてコインセルを作製した。コインセルの充放電試験を行ったところ放電容量は68mAh/g、効率は61.2%であった。

【0053】実施例11 ポリマー電解質の調製

ポリエーテル4、TMPA-TFSIおよびLiTFSIを重量比で1:4:1となるように秤量した。ポリエーテル100重量部に対して300重量部のアセトニトリルを加えて均一に溶解させた後、架橋開始剤として過酸化ベンゾイルを1重量部、ビスマレイミド架橋助剤を2重量部加えた。混合溶液を2時間静置して脱泡した後、PETフィルムに乾燥後厚みが50μmになるように塗工した。100°Cで10分間加熱して溶媒を除去後、100°Cで2時間加熱し架橋を行った。架橋後、80°Cで24時間真空乾燥を行い、これを電解質gとする。実施例1と同様にして電解質gのイオン伝導度を測定したところ、 $1.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0054】実施例12 ポリマー二次電池の作製

ポリエーテル4、TMPA-TFSIおよびLiTFSIを重量比で1:4:1となるように秤量した。ポリエーテル100重量部に対して300重量部のアセトニトリルを加えて均一に溶解させた。製造例1で調製した正

極板と製造例2で調製した負極板に調製した溶液を塗布し電解質組成物を充填した後80°Cで24時間真空乾燥を行った。この正負極間に、実施例11で調製した電解質gを挟み3分間、圧着させた後、コイン型セル2032に挿入し封缶した。作製したコインセルの充放電試験を行ったところ放電容量は139mAh/g、効率は99.4%であった。

【0055】実施例13 ポリマー電解質の調製

ポリエーテル4、トリメチルメトキシメチルアンモニウムービス(トリフルオロメタンスルホニウム)イミド(TMMA-TFSI)およびLiTFSIを重量比で1:4:1となるように秤量した。それ以外は実施例11と同様にして電解質を得た。これを電解質hとする。実施例1と同様にして電解質hのイオン伝導度を測定したところ、 $2.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0056】実施例14 ポリマー二次電池の作製

ポリエーテル4、トリメチルメトキシメチルアンモニウムービス(トリフルオロメタンスルホニウム)イミド(TMMA-TFSI)およびLiTFSIを重量比で1:4:1となるように秤量した。それ以外は実施例12と同様にして正負極を調製した。この正負極と電解質hを用いて実施例13と同様にコインセルを作製した。コインセルの充放電試験を行ったところ放電容量は138mAh/g、効率は99.3%であった。

【0057】

【発明の効果】加工性、成形性、機械的強度や柔軟性に優れていて、かつ高いイオン伝導性をもつ分岐ポリエーテルと難燃性、不揮発性かつ高いイオン導電性を持つ4級アンモニウム塩系常温溶融塩を使用した本発明のポリマー電解質は、低温での優れたイオン導電性を有し、該電解質を用いたリチウム二次電池は漏液とそれに伴う漏液とそれに伴う周辺機器の汚損・侵蝕、電気回路の短絡等の問題がない点で安全性が高く、高電圧充電が可能で、かつ、低温での優れた充放電効率と高い放電容量を併せ持つ優れた二次電池として機能するものである。

---

フロントページの続き

(51) Int.CI.7 識別記号  
H01M 10/40

F I (参考)  
H01M 10/40 B

(72) 発明者 松本 一  
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内  
(72) 発明者 酒井 貴明  
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号  
ダイソーブラック会社内

(72) 発明者 松井 尚平  
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号  
ダイソーブラック会社内

(8) 003-229021 (P2003-229021A)

F ターム(参考) 4J002 CH021 DD037 DE187 EN136  
EV237 FD117 GQ00 GQ02  
4J005 AA02 AA03 BB01  
5G301 CA30 CD01  
5H029 AJ02 AJ12 AK02 AK03 AK05  
AL03 AL06 AL12 AM16 CJ08  
CJ11 HJ02 HJ11